

Interpretacja widm mas EI związków metaloorganicznych z wykorzystaniem profili izotopowych

Jan LAMKIEWICZ, Jacek A. SZYMURA - Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 4, 243-248

Wstęp

Spektrometria mas (MS) jest dynamicznie rozwijającą się analityczną techniką instrumentalną, która, dzięki swej wysokiej czułości i niskiemu progowi wykrywalności (femto-), jest stosowana w wielu dziedzinach nauki [1, 2], techniki [3] i medycyny [4]. Podstawą MS jest pomiar stosunku masy do ładunku (m/z) jonów molekularnych oraz fragmentacyjnych, utworzonych w procesie jonizacji badanego związku, najczęściej za pomocą wysokoenergetycznych (70 eV) elektronów (jonizacja typu EI). Zbiór sygnałów o określonej wartości pozycji (m/z) oraz intensywności (zazwyczaj wyrażanej w %) tworzy widmo mas. Można w nim wyróżnić skupiska sygnałów (pasma), które posiadają charakterystyczne profile. Ich kształt zależy od naturalnego rozpowszechnienia izotopów pierwiastków [5] wchodzących w skład badanej próbki. W prawidłowo zarejestrowanym widmie, wzajemne położenie pasm, ich skład jonowy i profil izotopowy, są specyficzne dla prawie każdego związku, stąd MS jest bardzo dobrą techniką analityczną do identyfikacji związków.

Pomimo szeregu zalet, bardzo poważnymi ograniczeniami spektrometrii mas są powszechnie znane trudności związane z zarejestrowaniem poprawnych widm oraz ich interpretacją. Ten drugi problem został rozwiązany tylko dla widm mas związków typowo organicznych (tj. zawierających pierwiastki C, H, N, O), dzięki zgromadzeniu bardzo dużej ich liczby (kilkaset tysięcy) w popularnych bazach danych [6, 7] oraz z uwagi na fakt, że ich profile izotopowe są stosunkowo proste. Natomiast interpretacja widm mas pochodnych organicznych pierwiastków multiizotopowych, głównie metali, takich jak np.: Pt, Mo, Ge, Sn i Pb, jest poważnie utrudniona, ze względu na niezbyt liczną ich reprezentację w bazach, a także z powodu rozbudowanych profili izotopowych. Ta druga cecha jest przyczyną nasilonych efektów nakładania sygnałów sąsiadujących pasm, która pociąga za sobą konieczność zastosowania nierutynowych metod ich analizy. Do tego celu przydatne okazały się różne komputerowo wspomaganie metody chemometryczne, bazujące na analizie profili izotopowych [8÷14]. Zasada ich działania opiera się na porównywaniu profili eksperymentalnych, zaczerpniętych z badanych widm mas, z profilami wygenerowanymi na podstawie naturalnego rozpowszechnienia izotopów pierwiastków dla jonów o znanych wzorach sumarycznych.

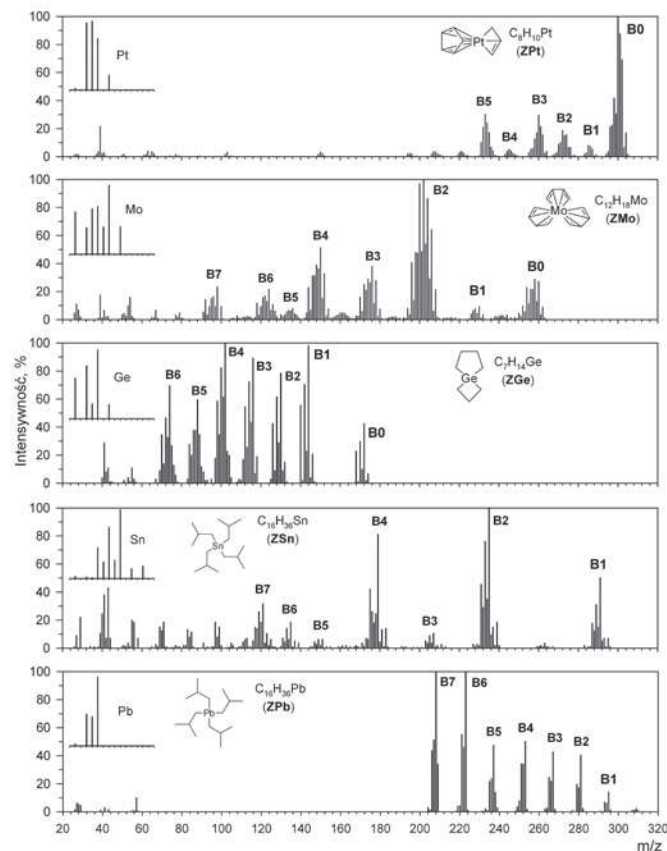
Szymura i Lamkiewicz [14] opracowali oryginalną metodę analizy składu pasm (BCA) w widmach EI związków metaloorganicznych, której skuteczność sprawdzono tylko dla widm organicznych pochodnych cyny [14, 15]. W niniejszej pracy, stanowiącej naturalną kontynuację poprzednich badań, ci sami autorzy, za pomocą BCA dokonali interpretacji kilku widm mas EI związków metaloorganicznych, posiadających w cząsteczce wiązanie π lub σ pomiędzy atomami metalu i węgla oraz charakteryzujących się szerokim zakresem izotopowym obecnych w nich metali [4÷10].

Widma mas użyte w pracy

W pracy użyto pięciu niskorozdzielczych widm mas EI pochodnych organicznych metali: Pt, Mo, Ge, Sn i Pb, posiadających odpowiednio 6, 7, 5, 10 i 4 naturalne izotopy [5]. Wszystkie widma pochodzą z najnowszej edycji bazy NIST [6]. Dwa z nich, tj. tris(η^4 -1,3-butadienyl) molibden (ZMo) i (η^5 -2,4-cyclopentadienyl-1-yl)(η^3 -2-propenylo)platyna (ZPt), charakteryzowały się obecnością wiązania koordynacyjne-

go π pomiędzy atomami metalu i węgla ich części organicznej Z. Natomiast trzy kolejne: tetraizobutylołów (ZPb), tetraizobutylocyna (ZSn) i 4-germanospiro[3,4]oktan (ZGe), reprezentują przykłady związków z typowym wiązaniem kowalencyjnym σ pomiędzy metalem i atomem węgla części organicznej Z związku. Przebadane widma przedstawiono na rysunku 1, wraz ze wzorami strukturalnymi oraz profilami izotopowymi odpowiednich metali.

Już wstępna ocena wizualna wskazuje na obecność w nich profili izotopowych, charakterystycznych dla Pt, Mo, Ge, Sn lub Pb. Zwraca również uwagę największa kondensacja pasm w widmie ZMo, w porównaniu z pozostałymi. Dla widm pochodnych ZMo, ZPt i ZGe można zaobserwować pasma jonów molekularnych (oznaczone jako B0 na rysunku 1). Nie występują one dla ZSn i ZPb, ponieważ jony molekularne tych pochodnych ulegają rozpadowi w warunkach panujących w komorze jonizacyjnej spektrometru (niskie ciśnienie, wysoka temperatura). Pozostałe pasma B1-B7 pochodzą od jonów fragmentacyjnych, utworzonych w wyniku rozpadu jonów molekularnych, bądź innych jonów fragmentacyjnych. Wartości intensywności sygnałów pasm w widmie ZPb są zbliżone do wartości intensywności, charakterystycznych dla rozpadu związków typowo organicznych [16], szczególnie takich, które zawierają długie łańcuchy alifatyczne, ponieważ ich intensywność wzrasta wraz ze spadkiem masy jonu.



Rys. 1. Widma mas EI pochodnych organicznych pierwiastków multiizotopowych Pt, Mo, Ge, Sn i Pb [6] z podziałem na pasma eksperymentalne: B0 – jonu molekularnego, B1-B7 – jonów fragmentacyjnych. W lewym górnym rogu każdego widma umieszczono powiększony obraz profilu izotopowego odpowiedniego metalu

Najbardziej stabilne jony fragmentacyjne występują w widmie ZGe, ponieważ intensywność sygnałów (poza jednym) w jego pasmach przekracza 50%. Porównując czyste profile izotopowe Mo i Pt z profilami obecnymi w widmach ZMo i ZPt, można zauważyć, iż te drugie cechują się znaczną szerokością pasm, co może świadczyć o zachodzeniu intensywnych procesów fragmentacji, wywołujących zjawiska nakładania sygnałów izotopowych pochodzących od różnych jonów.

Procedura interpretacyjna

Widma mas przebadano za pomocą komputerowo wspomaganą chemometryczną metody analizy składu pasm (BCA) [14], w jej najnowszej wersji v.3.0. BCA wykorzystuje dwa klasyfikatory: wariację teoretyczną (s^2_{theor}) opisującą dopasowanie pasma eksperymentalnego (E) do pasma teoretycznego (T) jonów wygenerowanych na podstawie naturalnego rozpowszechnienia izotopów pierwiastków [5]:

$$s^2_{\text{theor}} = \sum(E-T)^2 \quad (1)$$

oraz współczynnik dopasowania (α), który porównuje pasmo E z wygenerowanym komputerowo pasmem modelowym (M), stanowiącym kombinację pasm teoretycznych T dla obliczonych wartości udziałów (x) jonów teoretycznych:

$$\alpha = \frac{s^2_{\text{theor}} - \sum(E-M)^2}{s^2_{\text{theor}}} \quad \text{gdzie: } M = \sum T \cdot x \quad (2)$$

Dla $s^2_{\text{theor}} < 20$ uznaje się, iż pasmo eksperymentalne posiada charakter prosty, ponieważ pozostawił je pojedynczy jon. W przedziwnym przypadku ($s^2_{\text{theor}} > 20$), pasmo pochodzi od więcej niż jednego jonu i dlatego, jako złożone, wymaga modelowania. Czynność ta polega na wyznaczeniu optymalnych wartości udziałów jego jonów teoretycznych, dla których wartość $\alpha > 90\%$.

Procedura analizy każdego widma rozpoczyna się od jego automatycznego podziału na pasma eksperymentalne (oznaczone jako B0-B7 na rysunku 1). Następnie z każdego z nich wybiera się sygnał o najwyższej intensywności (tzw. sygnał główny), w celu utworzenia tabeli fragmentacji, pomocnej w ustaleniu wzorów sumarycznych jonów głównych. Termin „jon główny” dotyczy jonu, którego masa odpowiada pozycji m/z sygnału głównego. W niniejszej pracy analizowano tylko pasma zawierające jony pierwiastka multiizotopowego, w których intensywność sygnałów głównych przekraczała 5%.

Wyniki i dyskusja

Końcowe wyniki interpretacji widm mas związków metaloorganicznych zestawiono w tablicy 1. Zawiera ona komplet wzorów jonów oraz ich udziałów w pasmach prostych i złożonych dla wszystkich zbadanych widm. Analiza zgromadzonych w niej danych pozwoliła na zaobserwowanie kilku interesujących zjawisk, trendów i prawidłowości. Widma ZPt i ZMo charakteryzują się największą liczbą jonów (5) wśród wszystkich przebadanych. W widmie ZMo, w przeciwieństwie do ZPt, zidentyfikowano dwa pasma proste B1 i B7 pozostawione przez jony $C_{10}H_{12}Mo^+$ oraz Mo^+ . Pomimo nieznacznego przekroczenia kryterium $s^2_{\text{theor}} = 20$, pasmo B1 uznano za proste, ponieważ zawiera ono niewielką liczbę sygnałów pochodzących prawdopodobnie od zanieczyszczeń wprowadzonych do spektrometru wraz z próbką.

Interpretacja widm ZPb i ZSn wykazała, że pomimo obecności w związkach wspólnego podstawnika i-Bu, fragmentacja ich jonów molekularnych przebiegała odmiennie. Wskazują na to następujące ustalenia: pasmo złożone B7 jest reprezentowane przez 2 i 3 jony odpowiednio w ZPb i ZSn. W pierwszym, jonem głównym jest Pb^+ ($x=0,73$), zaś w drugim – SnH^+ ($x=0,62$). Podobne tendencje w obu porównywanych widmach wykazuje pasmo B5, tworzone przez 3 jony. Tutaj także jony główne $C_2H_5Pb^+$ ($x=0,77$) oraz $C_2H_5SnH_2^+$ ($x=0,71$) są różne.

Wysoka intensywność (40-50%) sygnałów głównych pasm B1, B4, B5 i B6 w widmie ZPb wskazuje na fakt, że fragmentacja związku przebiega poprzez rozerwanie wiązania C-C w podstawniku. Podobny, lecz mniej wyraźny, trend wykazuje widmo ZSn w pasmach B3, B5 i B6, w których intensywność sygnałów głównych nie przekracza jednak 18%. Obecność jonu SnH_3^+ w paśmie B7 widma ZSn, przy jednoczesnym braku jonu PbH_3^+ w analogicznym paśmie widma ZPb, świadczy o większej zdolności przyłączania atomu wodoru przez cynę, w porównaniu do ołowiu.

W widmie ZGe występuje 5 pasm złożonych oraz 2 pasma proste B0 i B1. Najwyższą wartość (99,61%) współczynnika dopasowania uzyskano dla pasma B4, które tworzą jony: $C_2H_5Ge^+$ (0,10), $C_2H_4Ge^+$ (0,69), i $C_2H_3Ge^+$ (0,21). Ponadto german, w porównaniu do cyny i ołowiu, nie tworzy praktycznie jonów typu $RGeH^+$ (gdzie R to podstawnik alkilowy) poza jednym wyjątkiem GeH^+ , którego udział w paśmie B6 wynosi 0,29. Obecne badania potwierdziły występowanie dla widma ZGe prawie wszystkich jonów opisanych wcześniej w literaturze [17], z wyjątkiem: $C_5H_9Ge^+$, $C_3H_7Ge^+$ oraz $CHGe^+$.

Tablica 1

Wyniki interpretacji widm mas EI pochodnych organicznych ZPt, ZMo, ZGe, ZSn i ZPb (Z oznacza część organiczną związku) [6], przedstawiające wszystkie jony zidentyfikowane dla poszczególnych pasm (x – oznacza udziały jonów)

Pasma	ZPt			ZMo			ZGe			ZSn			ZPb		
	Jony	x	s^2_{theor} $\alpha, \%$	Jony	x	s^2_{theor} $\alpha, \%$	Jony	x	s^2_{theor} $\alpha, \%$	Jony	x	s^2_{theor} $\alpha, \%$	Jony	x	s^2_{theor} $\alpha, \%$
B0	$C_8H_{10}Pt^+$	0,61	872,18	$C_{12}H_{18}Mo^+$	0,57	647,81	$C_7H_{14}Ge^+$	1,00	15,12	-	-	-	-	-	-
	$C_8H_9Pt^+$	0,04	99,80	$C_{12}H_{16}Mo^+$	0,23	99,09			-			-			-
	$C_8H_8Pt^+$	0,18		$C_{12}H_{15}Mo^+$	0,04										
	$C_8H_6Pt^+$	0,17		$C_{12}H_{14}Mo^+$	0,16										
B1	$C_7H_7Pt^+$	0,70	754,38	$C_{10}H_{12}Mo^+$	1,00	20,27	$C_5H_{10}Ge^+$	1,00	4,06	$C_{12}H_{27}Sn^+$	1,00	4,90	$C_6H_{15}Pb^+$	1,00	3,67
	$C_7H_6Pt^+$	0,11	99,52			-			-			-			-
	$C_7H_5Pt^+$	0,18													
B2	$C_6H_8Pt^+$	0,18	800,00	$C_8H_{12}Mo^+$	0,37	692,52	$C_4H_9Ge^+$	0,05	33,69	$C_8H_{18}SnH^+$	1,00	1,46	$C_3H_{12}PbH^+$	1,00	2,11
	$C_6H_6Pt^+$	0,43	99,25	$C_8H_{10}Mo^+$	0,13	98,37	$C_4H_8Ge^+$	0,88	94,09			-			-
	$C_6H_5Pt^+$	0,08		$C_8H_8Mo^+$	0,44		$C_4H_7Ge^+$	0,06							
	$C_6H_4Pt^+$	0,21		$C_8H_7Mo^+$	0,05										
	$C_6H_3Pt^+$	0,10													

Pasma	ZPt			ZMo			ZGe			ZSn			ZPb		
	Jony	x	S ² _{theor} α, %	Jony	x	S ² _{theor} α, %	Jony	x	S ² _{theor} α, %	Jony	x	S ² _{theor} α, %	Jony	x	S ² _{theor} α, %
B3	C ₅ H ₆ Pt ⁺	0,42	537,84	C ₆ H ₈ Mo ⁺	0,37	302,02	C ₃ H ₆ Ge ⁺	0,77	217,52	C ₆ H ₁₅ Sn ⁺	1,00	14,90	C ₄ H ₉ PbH ₂ ⁺	0,86	31,12
	C ₃ H ₅ Pt ⁺	0,19	97,70	C ₆ H ₇ Mo ⁺	0,02	99,61	C ₃ H ₅ Ge ⁺	0,23	97,01			-	C ₄ H ₉ PbH ⁺	0,07	97,98
	C ₃ H ₄ Pt ⁺	0,24		C ₆ H ₆ Mo ⁺	0,46								C ₄ H ₉ Pb ⁺	0,07	
	C ₅ H ₂ Pt ⁺	0,15		C ₆ H ₅ Mo ⁺	0,06										
				C ₆ H ₄ Mo ⁺	0,09										
B4	C ₄ H ₅ Pt ⁺	0,05	313,85	C ₄ H ₆ Mo ⁺	0,28	259,18	C ₂ H ₅ Ge ⁺	0,10	371,98	C ₄ H ₉ SnH ₂ ⁺	0,87	27,57	C ₃ H ₇ PbH ₂ ⁺	0,73	171,95
	C ₄ H ₄ Pt ⁺	0,08	98,74	C ₄ H ₅ Mo ⁺	0,05	99,41	C ₂ H ₄ Ge ⁺	0,69	99,61	C ₄ H ₉ Sn ⁺	0,13	93,36	C ₃ H ₇ PbH ⁺	0,18	99,76
	C ₄ H ₃ Pt ⁺	0,26		C ₄ H ₄ Mo ⁺	0,56		C ₂ H ₃ Ge ⁺	0,21					C ₃ H ₇ Pb ⁺	0,09	
	C ₄ H ₂ Pt ⁺	0,38		C ₄ H ₃ Mo ⁺	0,12										
	C ₄ HPt ⁺	0,23													
B5	C ₃ H ₄ Pt ⁺	0,13	450,33	C ₃ H ₄ Mo ⁺	0,11	422,55	CH ₃ Ge ⁺	0,41	724,52	C ₂ H ₅ SnH ₂ ⁺	0,71	1056,17	C ₂ H ₅ PbH ⁺	0,22	102,35
	C ₃ H ₃ Pt ⁺	0,31	98,97	C ₃ H ₃ Mo ⁺	0,34	97,63	CH ₂ Ge ⁺	0,59	99,07	C ₂ H ₅ Sn ⁺	0,23	99,30	C ₂ H ₅ Pb ⁺	0,77	93,00
	C ₃ H ₂ Pt ⁺	0,27		C ₃ H ₂ Mo ⁺	0,55					C ₂ H ₄ Sn ⁺	0,06		C ₂ H ₄ Pb ⁺	0,01	
	C ₃ H ₁ Pt ⁺	0,28													
B6				C ₂ H ₆ Mo ⁺	0,08	168,57	GeH ⁺	0,29	348,91	CH ₃ Sn ⁺	1,00	12,12	CH ₃ Pb ⁺	1,00	19,86
				C ₂ H ₅ Mo ⁺	0,11	95,40	Ge ⁺	0,71	98,46			-		-	
				C ₂ H ₃ Mo ⁺	0,08										
				C ₂ H ₂ Mo ⁺	0,64										
				C ₂ HMo ⁺	0,09										
B7				Mo ⁺	1,00	0,81									
						-							SnH ₃ ⁺	0,15	144,58
													PbH ⁺	0,28	207,58
													Pb ⁺	0,72	98,54
													Sn ⁺	0,23	

Wnioski

Zastosowana w niniejszej pracy metoda analizy składu pasm (BCA) do interpretacji widm mas związków metaloorganicznych, pozwoliła na jakościową oraz ilościową identyfikację poszczególnych jonów tworzących pasma widmowe (zarówno proste jak i złożone), bez względu na stopień złożoności widm oraz liczbę naturalnych izotopów metali.

Literatura

- Henderson W., McIndoe J.S.: *Mass spectrometry of inorganic, coordination and organometallic compounds*. John Wiley & Sons, Ltd., 2005.
- Larsen B.S. (Ed.), McEwen C.N.: *Mass spectrometry of biological materials*. Marcel Dekker, New York, 1998.
- McPhail D.S.: *Applications of secondary ion mass spectrometry (SIMS) in materials science*. Journal of Materials Science 2006, **41**, 873–903.
- Ramanathan R. (Ed.): *Mass spectrometry in drug metabolism and pharmacokinetics*. John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- De Laeter J.R., Heumann K.G., Rosman K.J.R.: *Isotopic compositions of the elements 1989*. Journal of Physical and Chemical Reference Data 1991, **20**, 1327–1341.
- NIST/EPA/NIH *Mass Spectral Library (National Institute of Standards and Technology and Advanced Chemistry Development, Inc.)*, Edition 2008.
- Wiley Registry™ of Mass Spectral Data 9th Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- Meija J.: *Mathematical Tools in Analytical Mass Spectrometry*. Analytical and Bioanalytical Chemistry 2006, **385**, 486–499.
- Rockwood A.L., van Orman J.R., Dearden D.V.: *Isotopic compositions and accurate masses of single isotopic peaks*. Journal of The American Society for Mass Spectrometry 2004, **15**, 12–21.
- Meija J., Caruso J.A.: *Deconvolution of isobaric interferences in mass spectra*. Journal of The American Society for Mass Spectrometry 2004, **15**, 654–658.
- Moraes M.C.B., Brito-Neto J.G.A., Juliano V.F., do Lago C.L.: *Eliminating the interference of M-nH ions in isotope patterns from low-resolution mass spectra*. International Journal of Mass Spectrometry 1998, **178**, 129–141.
- Gorączko A.J., Szymura J.A.: *Dehydrogenation processes and molecular clusters in mass spectra of organometallic and coordination compounds*. Computers & Chemistry 2000, **24**, 585–594.

- Bhat R.: *Isotope pattern simulation in the mass spectrum of multinuclear organometallic cluster*. Computers & Chemistry 1997, **21**, 299–303.
- Szymura J.A., Lamkiewicz J.: *Band composition analysis: a new procedure for deconvolution of the mass spectra of organometallic compounds*. Journal of Mass Spectrometry 2003, **38**, 817–822.
- Szymura J.A., Lamkiewicz J., Szymura I.: *Ion identification in EI mass spectra of tetraalkyltins using chemometric approach based on isotope pattern*. International Journal of Mass Spectrometry 2010, **289**, 162–166.
- McLafferty F.W., Tureček F.: *Interpretation of mass spectra*, 4th ed., University Science Books, Mill Valley, 1993.
- Orlov V.Yu., Guseł'nikov L.E., Finkel'shtein E.Sh., Vdovin V.M.: *Mass spectra of certain spiro compounds with a central atom of an element of group IVB*. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya 1973, **9**, 1984–1989.

Dr inż. Jan LAMKIEWICZ ukończył studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej (obecnie Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy) w Bydgoszczy (1999). W 2006 r. uzyskał tytuł doktora na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy. Zainteresowania naukowe: spektrometria mas, chemometria, komputerowo wspomagane metody interpretacji widm mas.

Dr hab. Jacek A. SZYMURA prof. UTP Bydgoszcz, ukończył studia na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem (1972). Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. W 1979 r. uzyskał tytuł doktora a w 1989 r. – tytuł doktora habilitowanego na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Obecnie pełni funkcje kierownika Katedry Chemii Nieorganicznej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy. Zainteresowania naukowe: kataliza, chemometria, spektrometria mas, wspomaganie komputerowe w chemii.